

①.9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①.11 N° de publication :

(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.180.667

①.21 N° d'enregistrement national

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.08162

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

①.22 Date de dépôt 7 mars 1973, à 15 h 53 mn.

①.41 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 48 du 30-11-1973.

①.51 Classification internationale (Int. Cl.) C 23 c 9/00//C 04 b 35/00.

①.71 Déposant : COCKERILL-UGREE-PROVIDENCE ET ESPERANCE-LANGDOZ en abrégé
«COCKERILL», résidant en Belgique.

①.73 Titulaire : *Idem* ①.71

①.74 Mandataire : Armengaud Aîné, 21, boulevard Poissonnière, Paris (2).

①.54 Procédé de chromisation d'un produit ferreux et spécialement d'une tôle en acier.

①.72 Invention de :

①.33 ①.32 ①.31 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Belgique le 19 avril 1972,
n. 43.676 au nom de la demanderesse.*

La présente invention concerne la chromisation d'un produit ferreux et en particulier d'une tôle d'acier sous forme de feuilles séparées ou d'une bande continue.

Vu que les produits ferreux et notamment les tôles en acier
5 sont aisément et parfois rapidement attaqués par de nombreux agents corrodants, il a déjà été prévu d'essayer de les protéger de diverses façons. Ainsi, il est connu d'appliquer sur ces produits et tôles un revêtement protecteur permanent en un métal résistant à la corrosion atmosphérique ou à la corrosion due à
10 d'autres agents. On a aussi déjà prévu de former superficiellement un alliage de fer et d'un autre métal et, en particulier, un alliage de fer et de chrome.

Parmi les nombreux procédés déjà existants dans ce but, on connaît, entre autres, celui dans lequel il est prévu de préparer
15 une bouillie contenant une poudre finement divisée de chrome métallique, une substance activante unique à l'état liquide et une charge, d'appliquer cette bouillie sur la surface du produit, de faire sécher la bouillie puis de soumettre le produit recouvert de la bouillie sèche à un processus de chromage.

Ce procédé dans lequel la bouillie est appliquée au rouleau
20 possède divers inconvénients et il ne donne pas satisfaction car il n'est pas applicable industriellement, notamment pour la chromisation de surfaces importantes telles que, par exemple, des tôles en bande continue ou en feuilles; de plus, il exige de nombreuses manipulations et phases de traitement, des installations
25 compliquées et il empêche de travailler à grande vitesse et de fabriquer de façon économique une tôle de bonne qualité, uniforme.

Le problème à la base de l'invention est de fournir un procédé de chromisation qui a recours à une bouillie chromisante mais
30 ne présentant pas les inconvénients ci-dessus.

L'invention concerne un procédé de chromisation d'un produit ferreux et spécialement d'une tôle en acier en feuille ou en bande continue dans lequel le produit ferreux préalablement nettoyé est pourvu d'une bouillie contenant du chrome qui est introduit
35 dans ledit produit par chauffage à température élevée, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur le produit ferreux en une seule opération, une bouillie comprenant une source de chrome

métallique, une matière réfractaire jouant le rôle de dispersant mécanique, une phase activante composite comportant un élément activant principal et un élément activant complémentaire, une phase liquide constituée par de l'eau, un agent de fixation, à sou-
5 mettre le produit ferreux pourvu de la bouillie à un chauffage à une température d'environ 150°C afin de sécher celle-ci et de la faire adhérer pour former un enduit temporaire, à soumettre enfin le produit ferreux et son enduit temporaire à un chauffage à une température d'environ 1000°C dans une atmosphère réductrice perma-
10 nente pendant une durée de plusieurs heures afin de provoquer le transport de chrome de l'enduit temporaire dans le produit ferreux et sa diffusion dans celui-ci.

Suivant une particularité, la source de chrome est constituée par une poudre fine à base de chrome métallique pur ou de
15 ferrochrome; cette poudre de chrome doit avoir une granulométrie inférieure à 100 microns et avoir une teneur en chrome minimum de 60% et, de préférence, supérieure à 72%.

Selon une autre particularité, la matière réfractaire est à base d'alumine et constituée par de l'alumine pure calcinée ou par
20 un aluminosilicate tel que le kaolin ou la sillimanite; de plus, cette matière a une granulométrie inférieure à 80 microns.

Suivant encore une autre particularité, l'activant principal est un halogénure et spécialement un fluorure de chrome ou de fer tandis que l'activant complémentaire est un halogénure différent
25 d'un fluorure et appartenant aux groupes du fer, du chrome ou de l'ammonium; en outre, l'activant principal se trouve dans la bouillie suivant un poids allant de 0,7% à environ 4% du poids des matières sèches alors que l'activant complémentaire se trouve suivant un poids de 0,0010% à 0,020%.

30 La mise en oeuvre pratique du procédé selon l'invention est particulièrement simple, facile et économique et n'exige aucune installation coûteuse ou compliquée, et le procédé va être décrit dans son application à la chromisation d'une tôle d'acier.

Une tôle d'acier se présentant sous forme d'une bande conti-
35 nue est soigneusement nettoyée, c'est-à-dire brossée, dégraissée, lavée et séchée afin d'enlever les poussières, huiles et autres souillures.

L'acier de la tôle a une teneur en C inférieure à 0,100%; de plus, si on veut obtenir des revêtements à la fois résistants à la corrosion et ductiles, il est avantageux de soumettre à la chromisation des tôles qui ont une teneur en titane comprise entre 0,30 et 0,500% et comprise entre 7 et 10 fois le poids de carbone. L'épaisseur de la tôle utilisée est quelconque, c'est-à-dire que l'on emploie une tôle dont l'épaisseur est comprise dans les limites normales des épaisseurs des tôles laminées à chaud ou à froid.

- 10 La tôle nettoyée est ensuite recouverte en une seule opération, sur au moins une face, d'un enduit sous forme d'une bouillie comportant une source de chrome, une matière réfractaire, une phase activante composite, de l'eau et un agent de fixation.

La source de chrome est une poudre fine contenant au moins 15 60% de Cr et, de préférence, plus de 72%; ce chrome se présente sous forme de chrome métallique pur ou de chrome allié à du fer. Comme chrome pur, il est possible d'utiliser de la poudre de chrome à environ 98% de Cr; on utilise aussi du ferro-chrome dont la teneur en chrome est comprise entre 60 et 95%.

- 20 En plus du fer et du chrome, dans un cas préférentiel, la source de chrome contient d'autres éléments et elle possède la composition suivante: Fe:23,80%; Cr:73,9%; Al:0,10%; Mn:0,25%; S:0,02%; Si:1,05%; C:0,04%; P:0,03%.

La quantité de poudre de chrome à incorporer dans la bouillie dépend de sa teneur en chrome et il est préconisé de prévoir 25 un poids de chrome égal à environ 40 fois le poids de la phase activante en vue de favoriser la vitesse de l'opération de chromisation.

La granulométrie de la poudre, source de chrome, est importante à considérer, pour conférer à l'enduit une porosité apte à 30 favoriser le transport du chrome; c'est ainsi que cette granulométrie doit être inférieure à 100 microns.

La matière réfractaire à utiliser joue le rôle de dispersant mécanique de la source de chrome; cette matière qui possède une 35 granulométrie comprise entre 40 et environ 80 microns est constituée par de l'alumine préalablement calcinée à 1000°C, broyée et tamisée, présentant ainsi l'avantage de ne pas reprendre de l'eau

de cristallisation. Sur le poids de matière sèche de la bouillie, l'alumine intervient pour environ 50%, ce qui provoque une bonne dispersion mécanique des grains empêchant leur soudure qui compromettrait le transport du chrome. Le poids d'alumine ne doit
5 pas dépasser cette proportion afin d'empêcher une trop grande dilution du chrome qui ne pourrait être évitée que par l'emploi d'un plus grand poids de poudre de chrome.

Au lieu d'alumine pure, pour former la matière réfractaire il est aussi possible d'utiliser un aluminosilicate tel que, par
10 exemple, la sillimanite ou le kaolin calcinés; dans ce cas, il faut que la somme des teneurs en alcalis ne dépasse pas 2,5%, afin de limiter leur effet comme fondant.

En particulier, il a été constaté que le kaolin est spécialement indiqué lorsqu'un bel aspect de surface est désiré; cela
15 est dû à ce que le réseau du kaolin peut absorber une certaine quantité de chrome, ce qui contribue à l'homogénéité de sa répartition.

La phase activante composite est formée d'un activant principal et d'un activant complémentaire.

20 L'activant principal est constitué par un halogénure des groupes du chrome ou du fer, et est, de préférence, un fluorure. Cependant, il a été constaté que la présence de ce seul halogénure ne permettait pas d'obtenir une chromisation parfaite, rapide, uniforme, de façon simple.

25 Il a été trouvé que ce résultat ne pouvait être atteint que par l'addition d'un activant complémentaire. La présente invention prévoit donc d'ajouter un élément activant complémentaire sous forme d'un halogénure autre qu'un fluorure et appartenant aux groupes du chrome, du fer ou de l'ammonium; il est donc possible
30 d'utiliser à cet effet un chlorure, un bromure ou un iodure des groupes du fer, du chrome ou de l'ammonium.

Le poids d'activant principal à employer est beaucoup plus important que le poids d'activant complémentaire; la bouillie contient par kilo de matière sèche, une teneur d'activant principal
35 comprise entre 150 et 450 milliéquivalent-grammes et une teneur d'activant complémentaire comprise entre 0,1 et 1,7 milliéquivalent-grammes. L'activant complémentaire est constitué par

un seul halogénure ou par un mélange d'halogénures, auquel cas la teneur totale doit toujours être comprise entre 0,1 et 1,7 milli-équivalent-grammes par kilo de matière sèche de la bouillie.

La poudre, source de chrome, et la matière réfractaire sont additionnées d'eau afin de former une bouillie à laquelle on ajoute ensuite l'activant principal et l'activant complémentaire préalablement dissout dans un peu d'eau. A cette bouillie est ajoutée une colle ou un adhésif qui peut être une substance quelconque liquide ou soluble susceptible de conférer à ladite bouillie une très forte adhérence; cette substance doit être volatile et surtout lors du chauffage elle ne doit laisser aucun dépôt de carbone. Comme adhésif utilisable, on peut citer la gomme arabique, les polyalcools; des résultats satisfaisants ont été obtenus par l'emploi d'un alcool polyvinylique connu dans le commerce sous le nom de Rhodoviol, à raison de 5 gr par litre d'eau.

La composition en pourcents en poids de la matière sèche pour former une bouillie est donnée ci-après à titre illustratif.

Exemple 1

Al_2O_3	40%
20 FeCr (à 72% Cr)	56%
CrF_2	3,7% (410 milliéquivalent-gr.par kilo)
NH_4Cl	0,0014% (0,27 milliéquivalent-gr.par kilo)

Exemple 2

Kaolin	54%
25 FeCr (à 72%)	44%
CrF_2	1,25% (277 milliéquivalent-gr.par kilo)
NH_4Cl	0,0015% (0,3 milliéquivalent-gr.par kilo).

Le mélange de l'une ou l'autre de ces compositions est incorporé à raison de 100 gr dans 40 cm³ d'eau dans laquelle on a préalablement ajouté 5 gr de colle par litre. Le mélange dont certains constituants se dissolvent alors que les autres restent en suspension, est rendu homogène par une agitation continuelle. Une bouillie ainsi constituée s'applique sur une face d'une tôle ou d'une bande continue par un moyen connu quelconque comme, par exemple, par un pistolet, un rouleau ou une brosse, en une quantité telle qu'il y ait un poids de matière sèche compris entre 750 gr et 2000 gr par m² de surface recouverte. Cependant, il est spécialement

avantageux d'appliquer la bouillie au moyen d'un pistolet car, de cette façon, on obtient une couche uniforme quelles que soient la largeur et la planéité de la bande ou de la feuille.

La quantité d'eau à employer est variable selon le moyen
5 choisi pour appliquer la bouillie; de toute façon, il faut éviter un excès d'eau pour éviter le glissement et le manque d'adhérence de la bouillie sur la tôle.

La tôle pourvue de la bouillie est ensuite soumise à un chauffage à une température d'environ 150°C , ce qui produit le
10 séchage; il se forme sur la tôle un enduit temporaire en une couche continue, d'épaisseur uniforme, bien adhérente.

La bande de tôle pourvue de l'enduit temporaire est enroulée en bobine avec l'enduit situé vers l'intérieur des spires.

L'enduit formé sur la tôle adhère suffisamment pour permet-
15 tre cet enroulement sans risquer de la voir se détacher. La bobine ainsi enroulée en spires serrées est alors transportée dans un four à recuire où elle subit un recuit de chromisation à une température d'environ 1000°C pendant une durée d'environ 25 heures. Ce recuit qui provoque le transport du chrome de l'enduit dans
20 la tôle et sa diffusion dans celle-ci, s'exécute dans une atmosphère réductrice, permanente, d'hydrogène très pur, c'est-à-dire tenant au moins 99,9% de H_2 ; cette atmosphère doit être pratiquement exempte de CO , CO_2 , N_2 , H_2O et O_2 , c'est-à-dire qu'elle doit contenir au maximum 0,09% de N_2 ; 10 v.p.m. H_2O ; 10 v.p.m. O_2 et
25 des traces de CO et de CO_2 .

Après avoir expulsé l'air du four par un courant d' H_2 très pur (99,9%) pendant une durée d'environ 2 heures, on arrête ce courant et on maintient dans le four une pression de H_2 d'environ 50-60 mm de colonne d'eau et on compense uniquement les fuites
30 d' H_2 .

Après le recuit de chromisation, on arrête le chauffage et on laisse refroidir. Quand on atteint une température inférieure à 120°C , on déroule la bobine, on récupère l'enduit qui, après reconditionnement, peut être réutilisé.

35 La tôle ainsi traitée possède un revêtement ayant une épaisseur d'environ 105 μ et dont la teneur moyenne en chrome est d'environ 18% alors que superficiellement la teneur en chrome est

d'environ 23%.

Bien que la bouillie n'ait été appliquée que sur une face de la bande de tôle, la chromisation se produit sur les deux faces; cela est dû à ce que après l'opération de séchage de la
5 bouillie et l'enroulement de la tôle en bobine, une couche d'enduit est coincée entre deux spires contigües, de sorte que, lors du recuit, du chrome est transporté sur l'intérieur d'une spire et sur l'extérieur de la spire voisine.

Le présent procédé s'applique de façon tout à fait semblable
10 à la chromisation de tôles en feuilles. Dans ce cas, on applique sur une des faces des plaques en tôle, une bouillie constituée comme ci-dessus; on soumet les plaques au séchage puis on les empile de sorte que l'enduit temporaire soit situé, par exemple, sur la face supérieure, de façon à former des paquets qui sont alors
15 introduits dans un four où est exécuté le recuit de chromisation dans des conditions de température et de durée analogues à celles qui ont été exposées ci-dessus pour le recuit d'une bobine.

La couche chromisée formée sur les deux faces d'une tôle traitée par le présent procédé n'est pas poreuse, ce qui a été
20 constaté par un test d'immersions et d'émersions alternées dans une solution contenant 20 gr de CaCl_2 par litre; l'épaisseur de la couche est régulière; la couche est bien liée avec la tôle et elle n'est pas fragile, de sorte qu'elle peut subir un laminage sans danger; elle possède un aspect satiné et peut être polie au feu-
25 tre. Enfin, sa résistance à la corrosion est comparable à celle d'un acier inoxydable au chrome dont la teneur est égale à la teneur superficielle de la couche chromisée.

Le procédé selon l'invention offre de nombreux avantages: il s'applique au traitement à vitesse industrielle de tôles en
30 bande continue ou en feuilles par un dépôt continu, uniforme, de la bouillie de composition facile à régler; le procédé qui ne demande aucun compactage, comporte un minimum de phases; il permet le recuit en bobines serrées ainsi que le traitement de tôles d'épaisseurs diverses de façon économique et simple, pour y pro-
35 duire un revêtement inoxydable adhérent et régulier; la matière sèche appauvrie surtout en chrome est totalement récupérable; les activants employés sont sans danger et d'un usage facile; enfin,

73 08162

8.-

2180667

le procédé n'exige pas d'installations complexes et coûteuses
comme les procédés connus.

REVENDICATIONS

1. Procédé de chromisation d'un produit ferreux et spécialement de tôles en acier en feuilles ou en bande continue dans lequel le produit ferreux préalablement nettoyé est pourvu d'une
5 bouillie contenant du chrome que l'on fait diffuser en soumettant ledit produit ferreux recouvert à un chauffage à température élevée, consistant à appliquer sur le produit ferreux, en une seule opération, une bouillie comprenant une source de chrome métallique, une matière réfractaire jouant le rôle de dispersant mécanique,
10 que, une phase activante composite comportant un élément activant principal et un élément activant complémentaire, une phase liquide constituée par de l'eau, un agent de fixation, à soumettre le produit ferreux pourvu de la bouillie à un chauffage à une température d'environ 150°C afin de faire sécher celle-ci et de la faire
15 adhérer pour former un enduit temporaire, à soumettre enfin le produit ferreux et son enduit temporaire à un chauffage à une température d'environ 1000°C dans une atmosphère réductrice permanente pendant une durée de plusieurs heures afin de provoquer le transport de chrome de l'enduit temporaire dans le produit
20 ferreux et sa diffusion dans celui-ci.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la source de chrome est constituée par une poudre à base de chrome métallique pur ou de chrome allié à du fer.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce
25 que le ferro-chrome a une teneur en chrome comprise entre 60 et 95% et, de préférence, supérieure à 72%.

4. Procédé suivant les revendications 2 et 3, caractérisé en ce que la poudre à base de chrome possède une granulométrie inférieure à 100 microns.

30 5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la bouillie contient un poids de poudre de chrome de 40 à 66% et, de préférence, de 50% du poids des matières sèches.

6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce
35 que la matière réfractaire est à base d'alumine.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que la matière réfractaire est constituée par de l'alumine pure calcinée.

8. Procédé suivant les revendications 1 et 6, caractérisé en ce que la matière réfractaire est constituée par un aluminosilicate calciné tel que le kaolin ou la sillimanite.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que la teneur totale en alcalis dans l'aluminosilicate, calculée sur le produit calciné, ne dépasse pas 2,5% en poids.

10. Procédé suivant les revendications 1, 6 et 8, caractérisé en ce que la matière réfractaire possède une granulométrie inférieure à 80 microns.

11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 6 à 10, caractérisé en ce que la matière sèche de la bouillie contient de 40 à 60% en poids de matière réfractaire et, de préférence, environ 40%.

12. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément activant principal et l'élément activant complémentaire sont des halogénures.

13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que l'élément activant principal est un fluorure et spécialement un fluorure de chrome ou de fer.

14. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que l'activant complémentaire est un halogénure autre qu'un fluorure et appartenant au groupe du chrome, du fer ou de l'ammonium.

15. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 11 à 14, caractérisé en ce que l'activant principal se trouve dans la bouillie suivant un poids allant de 0,7% à environ 4% du poids des matières sèches alors que l'activant complémentaire se trouve suivant un poids de 0,0010 à 0,020%.

16. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 12 à 15, caractérisé en ce que le rapport du poids de chrome métallique au poids des activateurs varie de 35 à 45 et est, de préférence, d'environ 40.

17. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que l'acier de la tôle a une teneur en C inférieure à 0,100%.

18. Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce que pour obtenir une tôle ductile et résistante à la corrosion, l'acier a une teneur en C inférieure à 0,100% et une teneur en

titane comprise entre 0,300 et 0,500% et, de préférence, entre 7 et 10 fois la teneur en C.

19. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de fixation est soluble, thermodégradable et volatile 5 et se trouve présent en une quantité d'environ 5 gr par litre d'eau.

20. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de fixation est un polyalcool et spécialement un alcool polyvinylique dénommé Rhodoviol.

10 21. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on applique la bouillie au moyen d'un pistolet.